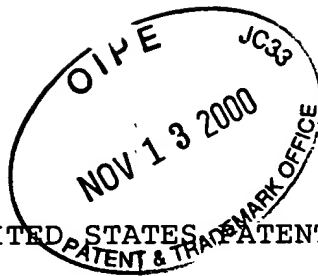


839.438



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
SOICHIRO KAWAKAMI ET AL.) : Examiner: Unassigned
Application No.: 09/676,090) : Group Art Unit: Unassigned
Filed: October 2, 2000) :
For: RECHARGEABLE LITHIUM) :
BATTERY AND PROCESS FOR :
THE PRODUCTION THEREOF) November 10, 2000

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

CLAIM TO PRIORITY

Sir:


Applicants hereby claim priority under the
International Convention and all rights to which they are
entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following
Japanese Priority Application: JP 11-280571, filed on
September 30, 1999.

A certified copy of the priority document is
enclosed.

RECEIVED
APR - 3 2001
TC 1700 MAIL ROOM

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,


Attorney for Applicants
Registration No. 42,667

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

EFH:meg

NY_MAIN 125316 v 1

CFL 311

US. CN. KR. TW

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月30日

出 願 番 号

Application Number:

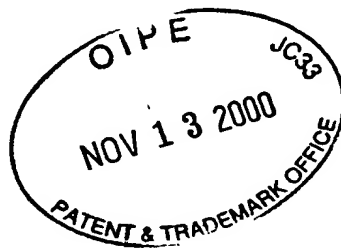
平成11年特許願第280571号

出 願 人

Applicant (s):

キヤノン株式会社

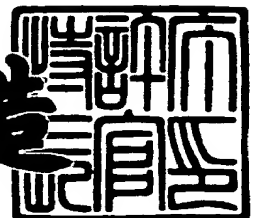
RECEIVED
MFR-3 2001
TC 1700 MAIL ROOM



2000年10月20日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3086710

【書類名】 特許願

【整理番号】 3950018

【提出日】 平成11年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 H01M 2/02

【発明の名称】 リチウム二次電池およびその製造方法

【請求項の数】 22

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 小倉 孝夫

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 川上 総一郎

【特許出願人】

 【識別番号】 000001007

 【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

 【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

 【識別番号】 100069017

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 渡辺 徳廣

 【電話番号】 03-3918-6686

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 015417

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

特平 1 1 - 2 8 0 5 7 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703886

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 対向して接合された 2 個の容器内部に少なくとも正極、負極、イオン導電体を有する発電要素を収容してなるリチウム二次電池であって、該 2 個の容器が各々少なくとも発電要素を収容する凹部と、該凹部の周囲に設けた鍔部を有し、該各々の容器を互いに凹部を外側に向けて合わせて鍔部を溶着してなり、かつ少なくとも一方の容器には発電要素と導通している外部への出力端子と該出力端子を絶縁する絶縁部を備えていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記容器の材質が主として、ステンレス、ニッケル、鉄-ニッケルメッキ、アルミニウム、銅の少なくとも一種以上からなることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 前記鍔部の溶着が、少なくともレーザー溶接、電子ビーム溶接、抵抗溶接、超音波溶接から選ばれた方法により行なわれることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 前記容器の鍔部の幅が 0.5 mm 以上 3.0 mm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかの項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 前記容器の凹部の深さが 0.5 mm 以上 2.5 mm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかの項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】 前記凹部の周面の傾斜角が 5 度以上 45 度以下である事を特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかの項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】 前記出力端子が正極の出力端子と負極の出力端子からなる事を特徴とする請求項 1 記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項 8】 前記正極の出力端子と負極の出力端子の位置が凹部の周囲より 1.5 mm 以内であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかの項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】 前記容器の一部がプラスチックで構成されている事を特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかの項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 10】 前記容器の一部に内圧開放弁を有している事を特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかの項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 11】 前記絶縁部の一部に内圧開放弁が設けられている事を特徴とする請求項 1 または 10 記載のリチウム二次電池。

【請求項 12】 少なくとも正極の出力端子および負極の出力端子の周囲の絶縁部がプラスチックで構成されていることを特徴とする請求項 7 または 11 記載のリチウム二次電池。

【請求項 13】 前記絶縁部の厚さが溶着された 2 個の容器の内部空間の寸法の 50% 以上 99% 以下である事を特徴とする請求項 1、11 または請求項 12 記載のリチウム二次電池。

【請求項 14】 前記正極の正極リード部と正極の出力端子が正極の出力端子リードにより接合され、該正極の出力端子リードがクラッド材であることを特徴とする請求項 1 または 8 記載のリチウム二次電池。

【請求項 15】 前記正極の出力端子リードが、少なくともニッケル、チタン、銅、あるいは正極の出力端子の元素を主成分とする材料と、正極リード部の元素を主成分とする材料で構成されていることを特徴とする請求項 14 記載のリチウム二次電池。

【請求項 16】 前記負極の活物質がリチウムと合金化することを特徴とする請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 17】 正極と負極の隔離体が少なくともゲル電解質を有することを特徴とする請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 18】 対向して接合された 2 個の容器内部に少なくとも正極、負極、イオン導電体を有する発電要素を収容してなるリチウム二次電池の製造方法であって、凹部と、該凹部の周囲に設けた鍔部と、発電要素と導通する外部への出力端子と、該出力端子を絶縁する絶縁部を備えている第一の容器の凹部に発電要素を収容する工程、該第一の容器に、凹部と、該凹部の周囲に設けた鍔部を有する第二の容器を凹部を外側に向けて被覆し鍔部を合わせる工程、第一の容器と第二の容器の鍔部を溶着する工程を有することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項 1 9】 前記鋳部の溶着を、少なくともレーザー溶接、電子ビーム溶接、抵抗溶接、超音波溶接から選ばれた方法により行うことを特徴とする請求項 1 8 記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項 2 0】 前記出力端子が正極の出力端子と負極の出力端子からなる事を特徴とする請求項 1 8 記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項 2 1】 少なくとも正極の出力端子および負極の出力端子の周囲を絶縁部で覆い、該絶縁部の周囲に金属部を配置し、該金属部と第一の容器を溶接して固定する事を特徴とする請求項 1 8 または 2 0 記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項 2 2】 少なくとも正極の出力端子、負極の出力端子、端子を絶縁する絶縁部および第一の容器を一体成形法により形成することを特徴とする請求項 1 8 乃至 2 1 のいずれかの項に記載のリチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウム二次電池、特に薄形の形状をしたリチウム二次電池およびその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、二次電池は環境保護の問題や携帯用機器の普及により、従来にも増して種々検討されている。環境保護の問題に関しては、現行の化石燃料で走る車から排出される炭酸ガスを、電気自動車に代えることにより、無くそうとする研究が進められている。また、電力を有効に活用しようという観点から、ロードレベリング用の二次電池についても研究されている。これらの二次電池に要求される性能として、高容量、軽量、長寿命、低コストがある。一方、携帯用機器としては、特に高容量で小形、軽量であることが要求されている。

【0 0 0 3】

これらの特性を満足するものとして、ニッケル・水素二次電池とリチウム二次電池が実用化され、さらに、より高性能を求めて研究開発が精力的に行われてい

る。ニッケル・水素二次電池は軽量という点ではリチウム二次電池に比べて劣るものの、低コストである事や、製造のしやすさ等から、携帯用機器の電源として、また、一部ではあるが電気自動車用電源としても実用化され始めている。一方、リチウム二次電池は負極に金属リチウム、リチウム合金、カーボン等を用い、正極には二酸化マンガン、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム等を用いた電池が研究・開発され、ニッケル・水素二次電池に比べて、優れている点が多い事から、特に携帯用機器に用いられている。

【0004】

携帯用機器に用いられる電池の形状としては、円筒形、角形が多い。特に、角形電池は、円筒形電池に比べて薄形化が可能であることから、小形の携帯機器に多く用いられている。円筒形電池は、正極と負極を隔離体であるセパレータを介して円筒形に捲回し、この捲回群を円筒形の容器に挿入した後、この容器の開口部の近くにくびれを入れ、その後、電解液を注入し、内圧開放弁、PTC（正温度抵抗素子）、電流遮断機構等を有した外部端子を兼ねる上蓋をくびれ部分にのせ、パッキンを介してカシメすることにより作られる。角形電池は、一般に、正極と負極を隔離体であるセパレータを介して扁平状に捲回し、この捲回群を角形の容器に挿入した後、内圧開放弁やPTC、電流遮断機構、注液口等を備えた外部端子を兼ねる上蓋を、容器の開口部に載せ、レーザー溶接し、その後、電解液を注液口より注入し、この注液口を封口することにより得られる。

【0005】

最近では、より薄形化が可能なシート形電池と呼ばれる、正極と負極の間にセパレータ、ゲル電解質あるいは固体電解質を介在させた発電要素をラミネートフィルムで覆った電池も開発されている。

【0006】

円筒形電池用の容器は、鉄にニッケルメッキを施した板、アルミニウム板、あるいはステンレスの板等を深絞りすることにより製造される。角形電池用の容器も同様な材料で、同様な加工方法により形成される。

【0007】

角形電池の欠点は、通常の方法では角形の電池容器を絞り加工によって、深絞

りするには限界があり、通常、電池の容器の厚さが 5 mm 程度以上が限界である。これは、円筒形電池でもほぼ同様である。これ以下の厚さの角形電池用の容器を作製しようとするれば、たとえば、板の厚さ方向の中を削り割り貫くように削り取れば電池容器の作製が不可能ではないが、コスト的な問題が発生し、現実的ではない。また、電池容器が薄くなると、当然、上蓋の幅も狭くなる。溶接する上蓋の中が約 5 mm 以下になると、上蓋に細工された端子キャップおよびその絶縁モールドの加工、注液口の加工等が極めて難しくなる。加えて、電池容器と上蓋の溶接、多くはレーザー溶接であるが、この溶接において、溶接部近傍の絶縁モールドに熱的悪影響を与えてしまう。

【0008】

薄形電池の欠点は、使用するラミネートフィルムが強度的に弱いため、変形しやすい、傷つきやすい等の問題があり、使用できる範囲が限定されてしまうということがあげられる。図9は、外装にラミネートフィルムを用いたリチウム二次電池の概略図である。図9に示すように、ラミネートフィルム905が2枚の耐溶剤性のある数 10 μ m のプラスチックフィルム906の間に数 10 μ m のアルミニウムの箔907を挟んだものであるためである。また、アルミニウムの箔907が薄いので、水分が透過する可能性もある。

【0009】

また、ラミネートフィルム905による実装では、封口する際に縁部を熱溶着などの方法により封止しなければならず、出力端子901のシールが難しく信頼性に問題があるため、必要以上に熱溶着の部分を多くする必要がある。図9に示すように、正極、負極、隔離体（イオン導電体を含む）をスタッキングし、両面からラミネートフィルムで覆い、端部を熱溶着している。一般に熱溶着部902は 5 mm 以上必要といわれており、この熱溶着部902が、容量密度を低下させる大きな原因となっている。この熱溶着部を折り曲げれば、容量密度の低下は少なくてもすむが、折り曲げる事により、ラミネートフィルム905の信頼性が低下して、水分が透過しやすくなるという問題が発生する。

【0010】

このような、欠点を補う電池容器の形状として、特開平09-213286号

公報が開示されている。図10は従来例のリチウム二次電池の断面図である。

図10に示すように、リチウム二次電池が発電要素（正極1001と負極1002が隔離体1003を介して積層されたもの）と平行な面に開口部を有する薄形の容器1005と前記開口部に載置した蓋板1004とのレーザー溶接による接合により封口する方法が提案されている。これによって、電極の厚さ方向に電池容器の開口部を有し、該開口部から発電要素を挿入した後、蓋板1004を載置し、該開口部を蓋板1004により封口することにより厚さ5mm以下の薄形電池を大面積で作製することが可能となった。

【0011】

しかし、上記の蓋板1004は単にシート状であるため、蓋板1004の板厚が薄くなると強度が低下しやすいという問題点を有している。すなわち、上記の容器1005と蓋板1004を用いたリチウム二次電池では、電池容器に対して、垂直方向、あるいは斜めからの応力により、変形しやすいので、ショートしやすいという欠点を有している。

【0012】

さらに、もう一つの欠点として、容器1005と蓋板1004の溶接をレーザーにより行くと、発生熱により発電要素が熱に晒されやすいため、溶接部と発電要素の間に熱遮蔽板1006を設けなければならないことがある。この熱遮蔽板1006には、熱導電性の良いもの、たとえば、ステンレス、銅、ニッケル等の金属が用いられる。このため、充放電により膨張しやすい活物質を用いた場合や、外部から応力がかかった場合に、特に、ショートしやすいという欠点があった。また、この熱遮蔽板1006の厚さは0.1mm前後であり、厚さが数mmのリチウム二次電池に対しては、厚さに対して、数%から5%程度を占め、これに相当した容量密度が低下する事になる。特に熱遮蔽板1006の形状を波状とした場合には、容量密度の低下がこれ以上になることは言うまでもない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の問題点を改善し、従来技術のような熱遮蔽板を用いなくて、性能が優れた薄形のリチウム二次電池およびその製造方法を提供することを目的

とするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明の第一の発明は、対向して接合された2個の容器内部に少なくとも正極、負極、イオン導電体を有する発電要素を収容してなるリチウム二次電池であって、該2個の容器が各々少なくとも発電要素を収容する凹部と、該凹部の周囲に設けた鍔部を有し、該各々の容器を互いに凹部を外側に向けて合わせて鍔部を溶着してなり、かつ少なくとも一方の容器には発電要素と導通している外部への出力端子と該出力端子を絶縁する絶縁部を備えていることを特徴とするリチウム二次電池である。

【0015】

前記容器の材質が主として、ステンレス、ニッケル、鉄-ニッケルメッキ、アルミニウム、銅の少なくとも一種以上からなることが好ましい。

前記鍔部の溶着が、少なくともレーザー溶接、電子ビーム溶接、抵抗溶接、超音波溶接から選ばれた方法により行なわれることが好ましい。

【0016】

前記容器の鍔部の幅が0.5mm以上3.0mm以下であることが好ましい。

前記容器の凹部の深さが0.5mm以上2.5mm以下であることが好ましい。

前記凹部の周面の傾斜角が5度以上45度以下であることが好ましい。

前記出力端子が正極の出力端子と負極の出力端子からなり、各出力端子の位置が凹部の周囲より15mm以内であることが好ましい。

【0017】

前記容器の一部がプラスチックで構成されていることが好ましい。

前記容器の一部に内圧開放弁を有していることが好ましい。

前記絶縁部の一部に内圧開放弁が設けられていることが好ましい。

【0018】

少なくとも正極の出力端子および負極の出力端子の周囲の絶縁部がプラスチックで構成されていることが好ましい。

前記絶縁部の厚さが溶着された 2 個の容器の内部空間の寸法の 50%以上 99%以下であることが好ましい。

前記正極の正極リード部と正極の出力端子が正極の出力端子リードにより接合され、該正極の出力端子リードがクラッド材であることが好ましい。

【0019】

前記正極の出力端子リードが、少なくともニッケル、チタン、銅、あるいは正極の出力端子の元素を主成分とする材料と、正極リード部の元素を主成分とする材料で構成されたことが好ましい。

前記負極の活物質がリチウムと合金化することが好ましい。

正極と負極の隔離体が少なくともゲル電解質を有することが好ましい。

【0020】

本発明の第二の発明は、対向して接合された 2 個の容器内部に少なくとも正極、負極、イオン導電体を有する発電要素を収容してなるリチウム二次電池の製造方法であって、凹部と、該凹部の周囲に設けた鍔部と、発電要素と導通する外部への出力端子と、該出力端子を絶縁する絶縁部を備えている第一の容器の凹部に発電要素を収容する工程、該第一の容器に、凹部と、該凹部の周囲に設けた鍔部を有する第二の容器を凹部を外側に向けて被覆し鍔部を合わせる工程、第一の容器と第二の容器の鍔部を溶着する工程を有することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法である。

【0021】

前記鍔部の溶着を、少なくともレーザー溶接、電子ビーム溶接、抵抗溶接、超音波溶接から選ばれた方法により行うことが好ましい。

前記出力端子が正極の出力端子と負極の出力端子からなることが好ましい。

少なくとも正極の出力端子および負極の出力端子の周囲を絶縁部で覆い、該絶縁部の周囲に金属部を配置し、該金属部と第一の容器を溶接して固定することが好ましい。

少なくとも正極の出力端子、負極の出力端子、端子を絶縁する絶縁部および第一の容器を一体成形法により形成することが好ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を図面に基づいて詳細に説明する。

図1は、本発明のリチウム二次電池の一実施態様を示す斜視図である。

【0023】

本発明のリチウム二次電池は、図1に示すように、凹部102aの周囲に鋳部103aを有する第一の容器101aと、凹部102bの周囲に鋳部103bを有する第二の容器101bを、互いに凹部102a、102bを外側に向け、その容器101a、101bの鋳部103aと103bを溶着して合わせてなることを特徴とする。溶着された2個の容器の凹部102（101aと102bを示す。以下同様）の内部に少なくとも正極、負極、イオン導電体を有する発電要素が収容されている。また、一方の容器101aには発電要素と導通している外部への出力端子104と該出力端子104を絶縁する絶縁部105を備えている。

【0024】

容器101（101aと101bを示す。以下同様）に鋳部103（103aと103bを示す。以下同様）を設ける加工を施す事により、加工硬化で、容器101の板の厚さが薄くても強度を持たせることができる。また、鋳部103を溶接することにより、図10のような熱遮蔽板1006を設ける必要がなくなる。これは、鋳部103を設けることにより、鋳部103が放熱の役割を果たすためである。

【0025】

鋳部203の幅としては、好ましくは0.5mm以上3.0mm以下、さらに好ましくは0.5mm以上2.0mm以下が望ましい。ここで、0.5mm以上必要なのは発電要素への熱影響を避けるために最低限必要な距離である。鋳部203の幅としては、発電要素の部分以外の面積が増えてしまうので少ない方がよいが、容器の材質や厚さの違いによっては、3.0mm程度になってしまう場合もある。

【0026】

鋳部203の溶接はレーザー溶接はじめ、電子ビーム溶接、抵抗溶接、超音波溶接により行うことができるが、生産性や、信頼性を考えるとレーザー溶接が最

も好ましい。レーザー溶接時のレーザービーム径は、容器の厚さや材質によっても異なるが、例えば、ステンレスの場合、0.2 mmから0.4 mm、アルミニウムの場合、0.6 mmから0.8 mmが望ましい。

【0027】

図2は、本発明のリチウム二次電池の容器の断面図を示す。図2において、容器の凹部の深さ204としては、特に制限はないが0.3 mmから3 mm程度、好ましくは0.5 mmから2.5 mmが適している。これは、0.3 mm未満では、容器101の板厚が相対的に厚くなりすぎ、発電要素の部分が少なくなってしまうからである。3 mmを越えると、この場合、リチウム二次電池の厚さとしては6 mm以上に相当するが、この場合は、従来の絞り加工でも製造が可能であることによる。

【0028】

電池の容器101の材料としては、薄さを特に要求される場合には、強度の大きいステンレス、軽さを要求される場合にはアルミニウムを用いることが好ましいが、その他、ニッケル、ニッケルメッキを施した鉄、銅等でも用いる事ができる。

【0029】

容器101の板厚としては0.05 mm以上プレス加工ができる厚さまで用いる事ができるが、厚さの上限としては、ステンレスの場合、0.3 mm、アルミニウムの場合、0.8 mm程度である。より好ましくは、ステンレスの場合、0.1 mmから0.2 mm、アルミニウムの場合0.2 mmから0.5 mmである。

【0030】

電池の容器101の材料として上記のような金属材料以外にプラスチックも用いる事ができる。しかし、容器101の材料強度から、全てをプラスチックにすることは難しい。プラスチック使用の一例としては、図3に示すように発電要素から、途中、溶接によって取り出した正極の出力端子305、負極の出力端子306を容器301に絶縁を取りながら設けるのに適している。もう一つの例としては、電池容器内部の圧力が上昇した時に内部の圧力を解放するような圧力解放

弁 3 0 3 として用いる事ができる。この方法として、たとえば、所定の圧力で解放するように薄肉部の内圧開放弁 5 0 5 を設ける（図 5 参照）が、該内圧開放弁 5 0 5 にプラスチックの栓を設ける等がある。もちろん、内圧開放弁 5 0 5 は、容器の金属部分にプレス加工等によって薄肉部を作ったり、金属箔等を貼り付けて所定の圧力で内部の圧力が解放できるようにしても問題はない。

【 0 0 3 1 】

図 3 は本発明のリチウム二次電池の一例を示す平面図、図 4 は本発明のリチウム二次電池の端子部近傍の一例を示す断面図、図 5 は本発明のリチウム二次電池の他の例を示す断面図である。

【 0 0 3 2 】

図 3 において、容器 3 0 1 の正極の出力端子 3 0 5 と負極の出力端子 3 0 6 のまわりの絶縁部 3 0 4 は、図 5 に示すような容器 5 0 4、正極の出力端子 5 0 1、負極の出力端子 5 0 2 および絶縁部 5 0 3 の一体成形でも、図 4 に示すように、あらかじめ正極の出力端子 4 0 1 負極の出力端子 4 0 2 と金属部 4 0 4 と絶縁部 4 0 3 を成形しておき、その後金属部 4 0 4 と容器 4 0 5 を何らかの方法で溶接してもよい。

【 0 0 3 3 】

絶縁部の厚さ 5 0 6 は、電池容器の厚さの 7 0 % 以上 9 5 % 以下が望ましい。これにより、端子部周辺に外部から応力がかかった時でも、強度があるため、信頼性を向上させる事ができる。

【 0 0 3 4 】

図 6 は正極端子リード部にクラッド材を用いた時の一例を示す説明図である。正極の出力端子 6 0 1 の材質としては、導電性が高く、腐食しにくく、強度があることが望まれる。たとえば、銅、ニッケル、あるいはこれらに金メッキしたものがあ。特に、正極 6 0 4 から出ている正極リード部 6 0 3 と一体成形されている端子の材質が異なる場合、正極端子リード部 6 0 2 をクラッド材として用いる事が有益である。たとえば、正極から出ているリードの材質がアルミニウムの場合、一体成形された端子の材質をアルミニウムにすれば問題無いが、アルミニウムでは強度が弱いので、ニッケルにしなければならないような場合、ニッケル

とアルミニウムの溶接は難しい。このような場合、クラッド材を用いる事により、このような問題を解消できる。負極についても同様にクラッド材を用いる事ができる。

【0035】

次に、図7を例として、本発明の実施態様を示す。

図7は本発明のリチウム二次電池の他の実施態様を示す断面図である。図7において、発電要素としての正極703、負極705、隔離体704としてのセパレータ、ゲル電解質や固体電解質は通常、用いられる下記のようなものを用いる事ができる。

【0036】

正極703は、一般に集電体の両側に活物質層が配置される。活物質層はリチウムの挿入、脱離が可能な活物質粉末、導電剤、その他の添加材および、これらの活物質粉末同士、あるいは活物質粉末と集電体を保持させるための結着材で構成される。

【0037】

正極の活物質としては、電解液中で安定であって、リチウムの挿入、脱離が可能であればよく、一例として、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 のような遷移金属酸化物とリチウムの化合物、 V_2O_5 、 MnO_2 、 TiO_2 、 MoO_3 などのリチウムを含まない金属酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 のような金属カルコゲン化合物、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリフタロシアニン等の導電性高分子およびこれらの誘導体が挙げられる。

【0038】

結着材としては、電気化学的、化学的に安定で、結着力があればよく、その一例として、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系の樹脂がよく用いられるが、カルボキシメチルセルロースのようなセルロース系、ポリビニルアルコールのような酢酸ビニル系の様なものが望ましい。

【0039】

導電剤としては、電気化学的、化学的に安定で、できるだけ電気伝導度が高いものが望ましい。この一例として、炭素粉末、特に黒鉛化した粉末、銅粉末、ア

ルミニウム粉末、チタン粉末等を用いることができる。

【0040】

正極の集電体の材質としては、電気化学的、化学的に安定で、導電性が高い事が要求され、一例として、アルミニウム、ステンレス、チタン、ニッケルが挙げられる。また、集電体の形状としては、シート状、網状、エキスパンド状、穿孔板状、スポンジ状のものを用いる事ができる。

【0041】

負極705は、一般に集電体の両側に活物質層が配置される。活物質層はリチウムの挿入、脱離が可能な活物質粉末、導電剤、その他の添加材および、これらの活物質粉末同士、あるいは活物質粉末と集電体を保持させるための結着材で構成される。

【0042】

負極の活物質としては、電解液中で安定であって、リチウムの挿入・脱離、あるいは析出・溶解が可能であればよく、その一例として、金属リチウムおよび金属リチウムとの合金、たとえばアルミニウム-リチウム合金、鉛-リチウム合金、錫-リチウム合金等がある。また、 TiO_2 、 V_2O_5 等の金属酸化物、あるいはこれら金属酸化物のリチウム化合物、錫-鉄、錫-コバルト、シリコン-鉄、シリコン-ニッケル等のリチウムと合金を作る金属（ここでは、錫、シリコン）とリチウムと合金を作らない金属（ここでは、鉄、コバルト、ニッケル）の合金あるいはこれらの合金とリチウムとの合金、あるいは、炭素（非晶質炭素、黒鉛等）および、リチウムとの化合物を用いることができる。

【0043】

結着材としては、電気化学的、化学的に安定で、結着力があればよく、その一例として、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系の樹脂がよく用いられるが、カルボキシメチルセルロースのようなセルロース系、ポリビニルアルコールのような酢酸ビニル系の様なものが望ましい。

【0044】

導電剤としては、電気化学的、化学的に安定で、できるだけ電気伝導度が高いものが望ましい。この一例として、炭素粉末、特に黒鉛化した粉末、銅粉末、ア

ルミニウム粉末、チタン粉末等を用いることができる。

【0045】

負極の集電体の材質としては、電気化学的、化学的に安定で、導電性が高い事およびリチウムと合金化しないことが要求され、一例として、銅、ニッケル、ステンレス、チタン等が挙げられる。その形状としては、シート状、網状、エキスパンド状、穿孔板状、スポンジ状のものを用いることができる。

【0046】

隔離体 704 は正極 703 と負極 704 の電氣的絶縁をとるために設けられるが、充放電に關与するリチウムはイオンの状態で、この隔離体を自由に行き来できなければならない。隔離体としてセパレータを用いた場合には、同時に電解液を発電要素の中に注液する。ゲル、あるいは固体電解質を用いた場合には、それ自体が隔離体であり、かつリチウムイオンを通過させることができるため、電解液の注液は必ずしも、必要ではない。

【0047】

セパレータとしては、微細孔を有したポリプロピレンの薄膜、ポリエチレンの薄膜あるいはこれら 2 種類を積層した厚さ数 10 μ m の薄膜、あるいは不織布を用いることができる。

【0048】

電解液は、溶媒と電解質からなり、溶媒の一例としてプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチラクトン等があり、電解質の一例としては、六フッ化リン酸リチウム、4 フッ化リン酸リチウム、4 フッ化硼酸リチウム等があるが、これらに限定されるものではない。

【0049】

固体電解質としては、 β -アルミナ、酸化銀、沃化リチウムなどがある。ゲル電解質としては、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンイミンなどのポリマーとリチウムイオンとの組み合わせからなるものを用いる事ができる。

【0050】

正極、負極、セパレータ、ゲル電解質の構成は、セパレータ、ゲル電解質を介して、正極と負極を交互に積層したもの、あるいは、セパレータ、ゲル電解質を介して、正極と負極を平たく捲回したことがある。セパレータを用いた場合には平たく捲回したもの、ゲル電解質を用いた場合には積層したものがより望ましい。

【0051】

正極、負極および隔離体が積層された発電要素はそのままの状態、あるいは外周を薄いフィルムで覆って、本発明の容器 7 0 1 に収められている。ここで用いる薄いフィルムとしては、絶縁性があり、耐溶剤性がある、たとえばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、フッ素樹脂等の材料で、厚さ約 1 0 μ m から 5 0 μ m のものが望ましい。

【0052】

これらの電極群を収める本発明の容器 7 0 1 は、凹部 7 0 7 の周囲に鍔部 7 0 2 を有する容器であって、互いに凹部 7 0 7 を外側に向け、その容器の鍔部 7 0 2 をレーザー溶接等で溶接している。

【0053】

鍔部 7 0 2 の幅としては、0. 5 m m 以上 3. 0 m m 以下が好ましい。

鍔部 7 0 2 の溶接はレーザー溶接はじめ、電子ビーム溶接、抵抗溶接、超音波溶接により行うことができる。

容器の凹部の深さ 7 0 8 は、特に制限はないが、0. 3 m m から 3 m m 程度が適している。

【0054】

電池の容器の材料としては、薄さを特に要求される場合には、強度の大きいステンレス、軽さを要求される場合にはアルミニウムを用いることが好ましいが、その他、ニッケル、ニッケルメッキを施した鉄、銅等でもよい。

【0055】

電池の容器の板厚としては 0. 0 5 m m 以上プレス加工ができる厚さまで用いる事ができるが、厚さの上限としては、ステンレスの場合、0. 3 m m、アルミニウムの場合、0. 8 m m 程度である。より好ましくは、ステンレスの場合、0

。 1 mm から 0. 2 mm、アルミニウムの場合 0. 2 mm から 0. 5 mm である。

【 0 0 5 6 】

本発明における容器の作製方法は、プレス成形が好ましく、特に、絞り加工、曲げ加工、およびこの組み合わせが好ましい。

【 0 0 5 7 】

図 8 は本発明のリチウム二次電池の他の例を示す平面図である。図 8 において、内圧開放弁 8 0 1 と正極の出力端子 8 0 2 と負極の出力端子 8 0 3 のまわりはプラスチック 8 0 4 で絶縁されている。プラスチックの材料としては、絶縁性があり、強度があり、耐溶剤性に優れ、水分を透過しないことが必要であり、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、フッ素樹脂等を用いる事ができる。

【 0 0 5 8 】

プラスチック部の厚さ（電池の厚さ方向）は、電池の厚さの 7 0 % 以上 9 5 % 以下が望ましい。

内圧開放弁 8 0 1 は絶縁体としてのプラスチック部を一体成形する時に、同時に形成する事が望ましい。

【 0 0 5 9 】

正極の出力端子 8 0 2 の材質としては、導電性が高く、腐食しにくく、強度があることが要求され、たとえば、銅、ニッケル、あるいはこれらに金メッキしたものがあ。特に、正極から出ている正極リード 8 0 5 と一体成形されている正極の出力端子 8 0 2 の材質が異なる場合、正極の出力端子リード 8 0 7 をクラッド材として用いる事が有益である。たとえば、正極から出ているリードの材質がアルミニウムで、正極の端子がニッケルのような場合に適する。負極についても同様にクラッド材を用いる事ができる。

【 0 0 6 0 】

正極、負極、導電体を含む隔離体からなる発電要素 8 0 9 を金属容器 8 1 0 に直接接することのないように、発電要素 8 0 9 を金属容器と絶縁する必要がある。

【0061】

この方法としては、発電要素809をプラスチックフィルム、たとえば、ポリイミドフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム等で覆う方法と、金属の容器810の内側に上記のようなプラスチックフィルムを貼るか、絶縁性のプラスチックを塗工する方法でもよい。

【0062】

このようにした発電要素809を容器810に置いて、正極の出力端子802と負極の出力端子803と発電要素809の正極リード805と負極リード806をレーザー溶接、抵抗溶接、超音波溶接等により、溶接し、上から容器をかぶせ、その容器の鋳を溶接する。さらに、この容器810の外側を、正極の出力端子802と負極の出力端子803を除いて、絶縁性のプラスチックフィルムで覆うことにより、薄形電池が得られる。この方法は、上記の発電要素809の絶縁処理のしかたと同様である。

【0063】

【実施例】

実施例1

正極はコバルト酸リチウムを90重量部、導電材として天然黒鉛を5重量部、バインダとしてポリフッ化ビニリデン5重量部、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン50重量部、これらを混練し、粘度が3000cpsのスラリーとした。これを厚さ20 μ mのアルミニウム箔の両面へ間欠塗工し、乾燥した。この正極をプレスし、厚さを200 μ mとした。

【0064】

負極はグラファイトを95重量部、バインダとしてポリフッ化ビニリデンを5重量部、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンを60重量部、これらを混練し、粘度が2000cpsのスラリーとした。これを厚さ12 μ mの銅箔の両面に間欠塗工した。この負極をプレスし、厚さを180 μ mとした。

【0065】

これらの正極と負極を48mm×80mmの寸法に切断し、その一部の活物質

を掻き落とし、集電体の箔を露出させ、そこへ集電体と同じ材質のアルミニウムと銅の幅 5 mm×厚さ 50 μ m×長さ 5 mmのリボンを超音波溶接器で溶接し、それぞれ正極、負極のリードとした。この正極、負極を厚さ 25 μ mで、50 mm×82 mmの大きさのポリプロピレン製のセパレータを介して、負極が外側になるようにして、正極を 6 枚、負極を 7 枚を交互に積層した。発電要素と電池ケースとの絶縁のため、さらに外側にセパレータを配置した。

【0066】

一方、電池容器は、板厚 0.15 mmのステンレスを金型を用い、図 1 のように絞り加工した。寸法は、長さ 86 mm、幅 54 mmで鋸部は 1 mm、凹部の深さは 1.5 mm、凹部の角度は 15 度とした。その一部に 12 mm×10 mmの穴をあけ、正極の出力端子と負極の出力端子になる厚さ 150 μ mのニッケルシートをポリプロピレンでインサート成形し、ニッケル端子とケースを絶縁を取りながら一体化した。正極端子および負極端子の外部へ出ている大きさは、ともに 3 mm×5 mmである。

【0067】

ニッケル端子をインサート成形した容器の中に、前述した正極と負極をセパレータを介して積層した発電要素を入れ、正極、負極のリードを正極端子および負極端子のリード部に超音波溶接した。そこへ、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの等量混合溶媒 1 リットルに、1 モルの 6 フッ化リン酸リチウムを溶解した電解液を 4.0 ml 注液した。これに、インサート成形を施さない容器をかぶせた。

【0068】

押え治具で容器の鋸を抑えながら、この鋸を YAG レーザーで溶接した。溶接は、あらかじめエネルギー 1.4 J、パルス幅 2.0 m・sec で 2 mm ピッチで仮止をした。その後、パルス幅 2.0 m・sec、送り速度 2.0 mm/sec で溶接した。これにより、薄形電池を作製した。

【0069】

実施例 2

負極は平均粒径 3 μ m の錫粉末 60 重量部、カルボキシメチルセルロース 5 重

量部、水 35 重量部を混練し、粘度 2000 cps のペーストとし、厚さ 12 μ m の銅箔に塗工した。これを乾燥させ、厚さ 180 μ m にプレスした。

正極および、電極寸法、正極および負極のリード、積層枚数、容器の構成等は実施例 1 と同じにして薄形電池を作製した。

【0070】

実施例 3

正極と負極は実施例 1 と同じものを用いた。

この電池では、実施例 1 のセパレータの代わりに、ゲル電解質を用いた。作製方法は所定の寸法に切断した正極および負極の表面に、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート 70 重量部、ポリエチレングリコールジメタクリレート 30 重量部、エチレンカーボネートとジメトキシエタンの等容積混合物に 6 フッ化リン酸リチウムを 1 モル/L の濃度で溶解した溶液を 400 重量部、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン 0.3 重量部を混合した溶液を塗布し、その後、紫外線を照射し、ゲル状の電解質にした。正極および負極の表面に形成されたゲル層の厚さはセパレータの厚さの 1/2 の 12.5 μ m とした。これにより、積層した場合に、セパレータと同じ厚さになる。

積層枚数、容器の構成等、その他の構成は、実施例 1 と同じにして薄形電池を作製した。

【0071】

実施例 4

実施例 1 と同様にして薄形電池を作製した。

正極端子のリードは厚さ 50 μ m のアルミニウムとニッケルのクラッド材を 5 mm \times 10 mm の寸法に切断し、このクラッド材のニッケル側と正極端子を超音波溶接で溶接し、もう一方をアルミニウム側を正極リードであるアルミニウムリボンに超音波で溶接した。

正極、負極の構成、容器の構成等、他の条件は実施例 1 と同じである。

【0072】

比較例 1

実施例 1 と同様に、正極と負極を作製し、また、正極、負極、セパレータを同

様に積層し、発電要素とした。

【0073】

図10に示す様に、電池の容器1005は、板厚0.15mmのステンレスを金型を用い、絞り加工した。隔離体1003を介して正極1001と負極1002を積層した発電要素を容器1005に入れ、発電要素の上に、厚さ0.1mmのステンレス製の熱遮蔽板1006を配置した。実施例1と同じ電解液を注入し、その後、端子取り出し口のスペース12mm×10mmを有した蓋1004を実施例1と同様にレーザー溶接で溶接した。発電要素から出ている正極、負極のリード部は、あらかじめ、上蓋に端子の取り出し部の穴を開けておき、そこから取り出し、端子とした。容器と端子の絶縁は、スプレーガンによって液状化させたポリエチレン樹脂を吹き付ける事により行った。

【0074】

比較例2

負極は実施例2と同様に作製した。それ以外の、正極、セパレータ、電池容器等の構成は比較例1と同じである。

【0075】

比較例3

ゲル電解質層は実施例3と同様に作製した。それ以外の正極、負極、電池容器等の構成は比較例1と同様である。

【0076】

比較例4

熱遮蔽板を用いない事を除いて、比較例1と同じである。

【0077】

実験1

実施例1、実施例2、実施例3、比較例1、比較例2、比較例3の電池で、充放電サイクル寿命を繰り返した。

【0078】

充電条件は、1Aで3時間、4.2Vの定電流、定電圧充電、放電は1Aで終止電圧2.5Vとした。休止時間は、充電および放電後、共に10分間とした。

試験に供した電池の個数は全て5個である。表1に充放電のサイクル途中でショートした電池の個数を示した。表中の数値は試験中の累計である。

【0079】

その結果、実施例1、2、3には充放電サイクル試験の途中でショートするものはなかったが、比較例2は100サイクル目までに2個ショートし、200サイクル目では全てショートしてしまった。比較例1、3は比較例2ほどではないが、400サイクル目までには全てショートしてしまった。これらの電池を解体したところ、隔離体であるセパレータやゲル電解質層が一部破損していた。この原因は、充放電に伴う活物質の体積膨張により、熱遮蔽板に応力がかかったため、起ったものと思われる。

【0080】

【表1】

表 1

電池の種類	ショートした電池の個数					
	1 サイクル	100 サイクル	200 サイクル	300 サイクル	400 サイクル	500 サイクル
実施例 1	0	0	0	0	0	0
実施例 2	0	0	0	0	0	0
実施例 3	0	0	0	0	0	0
比較例 1	0	1	1	3	5	—
比較例 2	0	2	5	—	—	—
比較例 3	0	1	2	4	5	—

【0081】

実験 2

実施例 1 と比較例 1 および比較例 4 の電池を 1 A で 3 時間、4. 2 V の定電流、定電圧充電で充電した。この電池の電圧を測定しながら、油圧プレスにより電池の全面を加圧し、急激な電圧低下を起こした時の圧力を測定した。

【0 0 8 2】

実施例 1 は 4 9 M P a の圧力まで、急激な電圧低下はなかったが、比較例 1 では 4. 9 M P a、比較例 4 では、わずか 0. 9 8 M P a で電圧低下を起こした。このことから、本発明の電池が耐荷重に優れている事が分かった。

【0 0 8 3】

【発明の効果】

本発明の効果を示すと下記の通りである。

(1) 本発明によれば、絞り加工して凹部の周囲に鋳部を設けた薄形の電池容器の凹部に正極、負極をセパレータまたはゲル電解質を介して積層した発電要素をその凹部に配置し、その上に前記と同一の電池容器を載せ、鋳部をレーザー溶接等で、密閉化することにより、薄形のリチウム二次電池を得る事ができる。特に電池の厚さが 1 m m から 5 m m の電池に対しては有効である。

【0 0 8 4】

特に、この形状の電池容器を用いた場合には、従来技術のような熱遮蔽板を用いなくても、発電要素に熱的影響を及ぼすことなく、レーザー溶接が可能となる。

また、従来のように熱遮蔽板を用いた時には、充放電を繰り返すことによって、正極や負極の膨れによるショートが起りやすいということがあったが、本発明の電池容器を用いれば、熱遮蔽板を用いる必要がないので、ショートしない。

【0 0 8 5】

(2) 特に、負極の活物質として、充電時にリチウムと合金化するような金属、あるいは合金を用いた場合には、熱遮蔽板を用いないですむ本発明による電池容器を用いるとショート防止の効果が著しい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のリチウム二次電池の一実施態様を示す斜視図である。

【図 2】

本発明のリチウム二次電池の容器を示す断面図である。

【図 3】

本発明のリチウム二次電池の一例を示す平面図である。

【図 4】

本発明のリチウム二次電池の端子部近傍の一例を示す断面図である。

【図 5】

本発明のリチウム二次電池の他の例を示す断面図である。

【図 6】

正極端子リード部にクラッド材を用いた時の一例を示す説明図である。

【図 7】

本発明のリチウム二次電池の他の実施態様を示す断面図である。

【図 8】

本発明のリチウム二次電池の他の例を示す平面図である。

【図 9】

外装にラミネートフィルムを用いたリチウム二次電池の概略図である。

【図 1 0】

従来例のリチウム二次電池の断面図である。

【符号の説明】

1 0 1 a、1 0 1 b (1 0 1) 容器

1 0 2 a、1 0 2 b (1 0 2) 凹部

1 0 3 a、1 0 3 b (1 0 3) 鋸部

1 0 4 出力端子

1 0 5 絶縁部

2 0 1 容器

2 0 2 凹部

2 0 3 鋸部

2 0 4 凹部の深さ

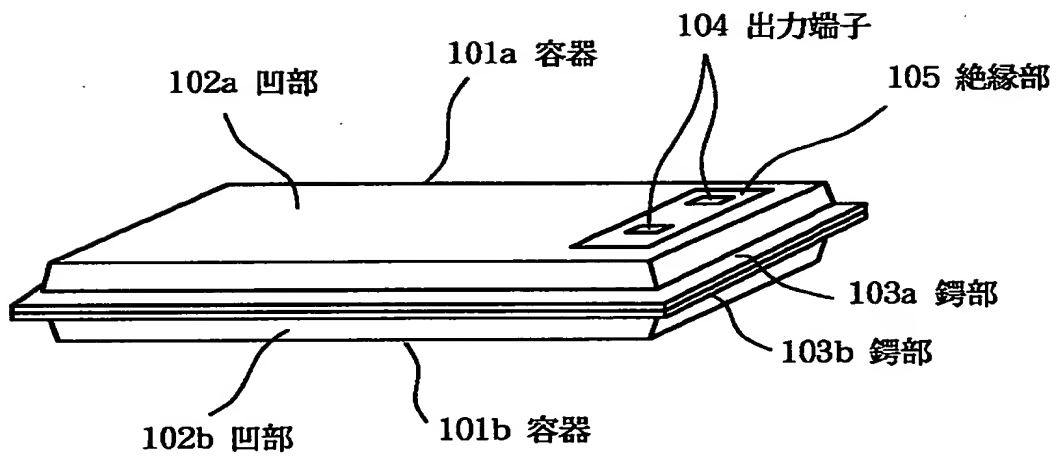
2 0 5 凹部の角度

- 3 0 1 容器
- 3 0 2 鋸部
- 3 0 3 内圧開放弁
- 3 0 4 絶縁部
- 3 0 5 正極の出力端子
- 3 0 6 負極の出力端子
- 4 0 1 正極の出力端子
- 4 0 2 負極の出力端子
- 4 0 3 絶縁部
- 4 0 4 金属部
- 4 0 5 容器
- 4 0 6 溶接部
- 5 0 1 正極の出力端子
- 5 0 2 負極の出力端子
- 5 0 3 絶縁部
- 5 0 4 容器
- 5 0 5 内圧開放弁
- 5 0 6 絶縁部の厚さ
- 6 0 1 正極の出力端子
- 6 0 2 正極の出力端子リード
- 6 0 3 正極リード部
- 6 0 4 正極
- 7 0 1 容器
- 7 0 2 鋸部
- 7 0 3 正極
- 7 0 4 隔離体
- 7 0 5 負極
- 7 0 6 フィルム
- 7 0 7 凹部

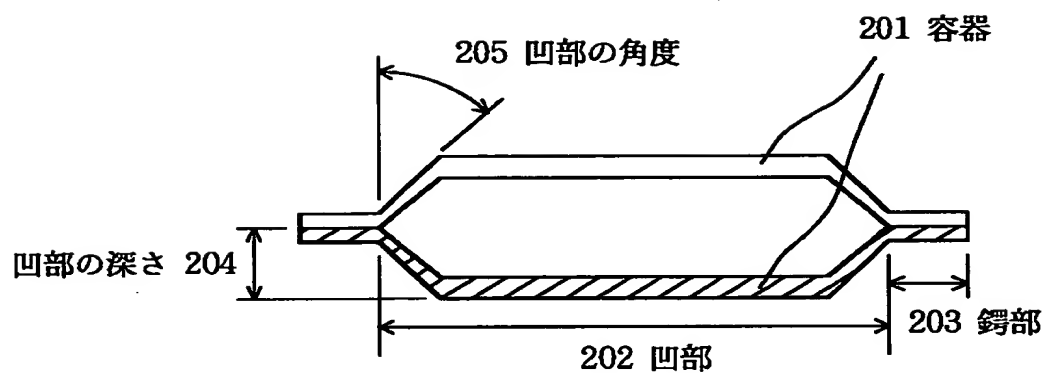
- 7 0 8 凹部の深さ
- 8 0 1 圧力解放弁
- 8 0 2 正極の出力端子
- 8 0 3 負極の出力端子
- 8 0 4 プラスチック部
- 8 0 5 正極リード
- 8 0 6 負極リード
- 8 0 7 正極の出力端子リード
- 8 0 8 負極の出力端子リード
- 8 0 9 発電要素
- 8 1 0 容器
- 9 0 1 出力端子
- 9 0 2 熱溶着部
- 9 0 3 発電要素
- 9 0 4 折り曲げ部
- 9 0 5 ラミネートフィルム
- 9 0 6 プラスチックフィルム
- 9 0 7 アルミニウム箔
- 9 0 8 熱溶着部
- 1 0 0 1 正極
- 1 0 0 2 負極
- 1 0 0 3 隔離体
- 1 0 0 4 蓋
- 1 0 0 5 容器
- 1 0 0 6 熱遮蔽板
- 1 0 0 7 隙間

【書類名】 図面

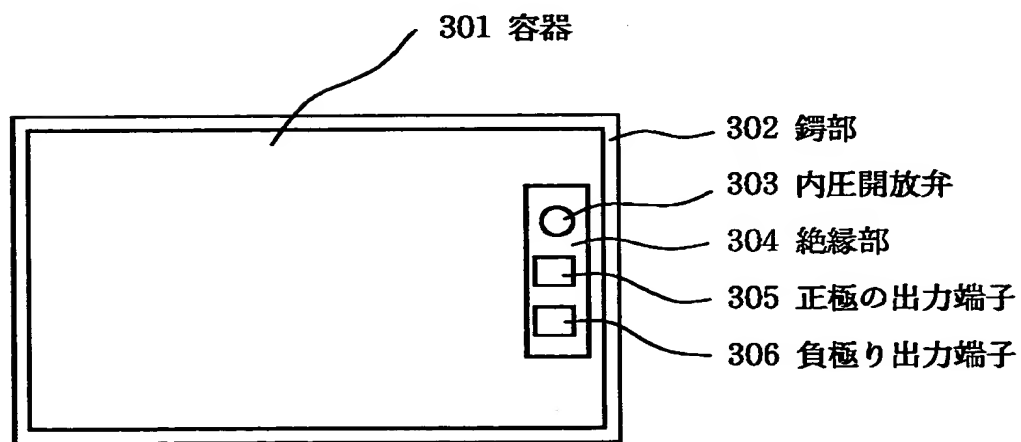
【図 1】



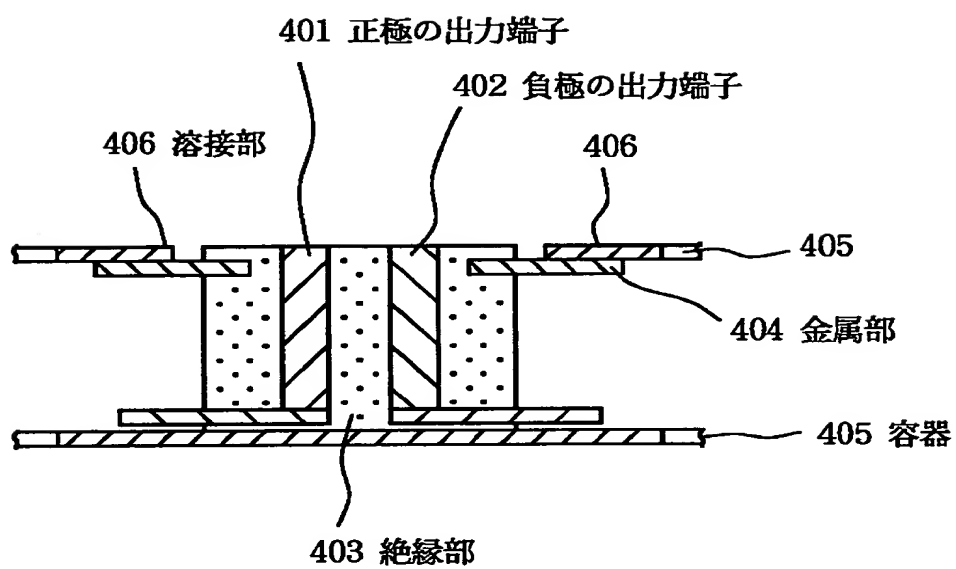
【図 2】



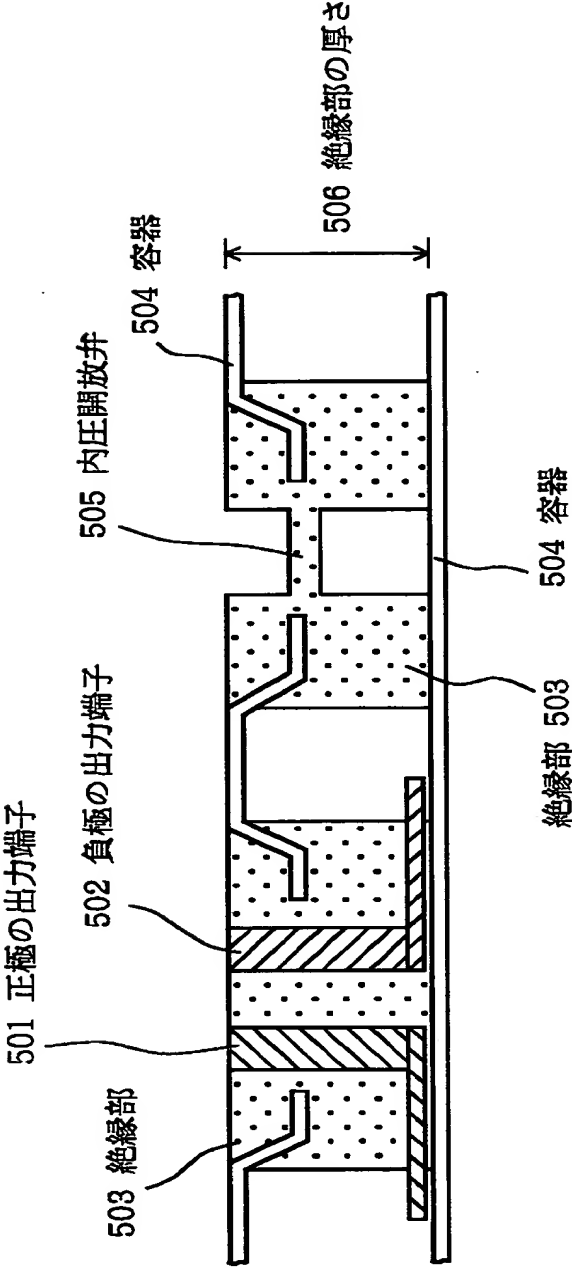
【図 3】



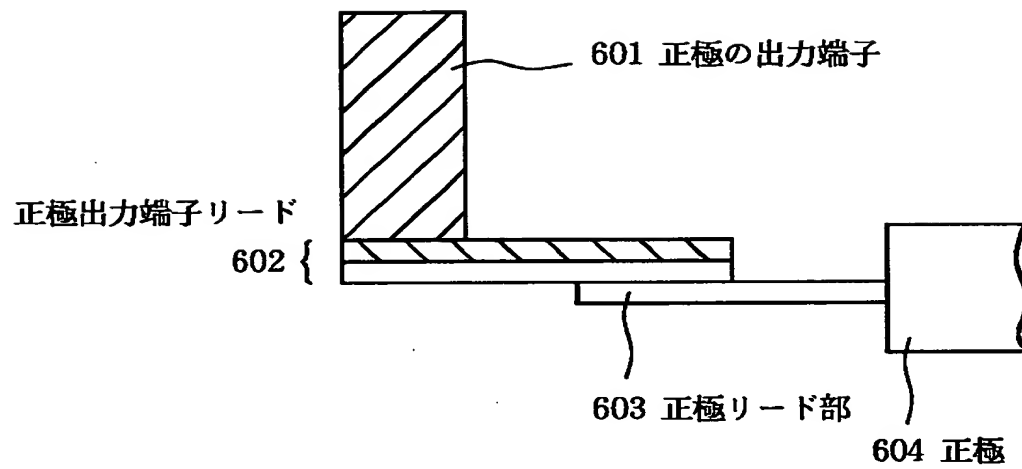
【図 4】



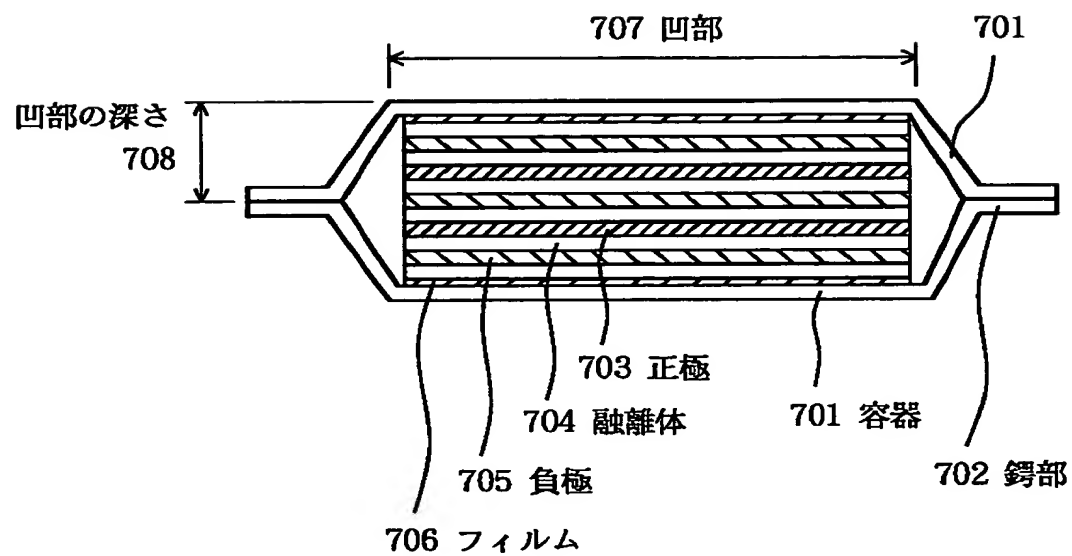
【図 5】



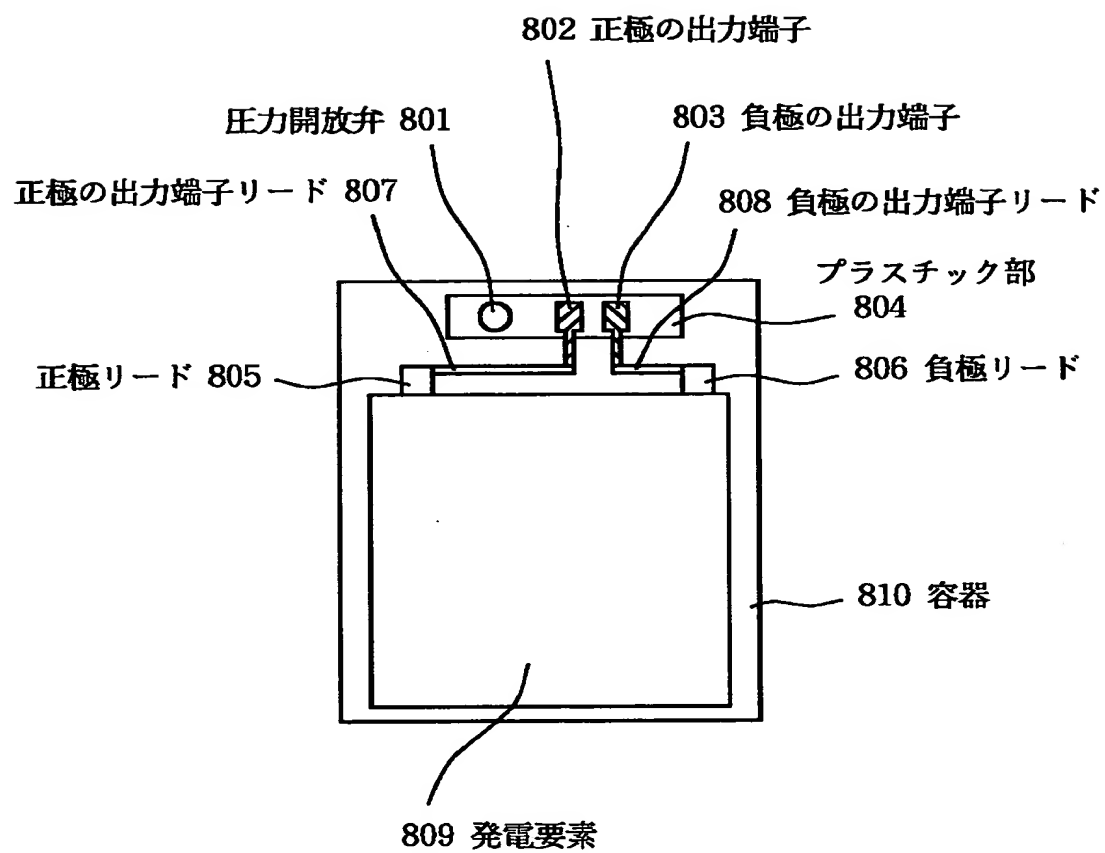
【図 6】



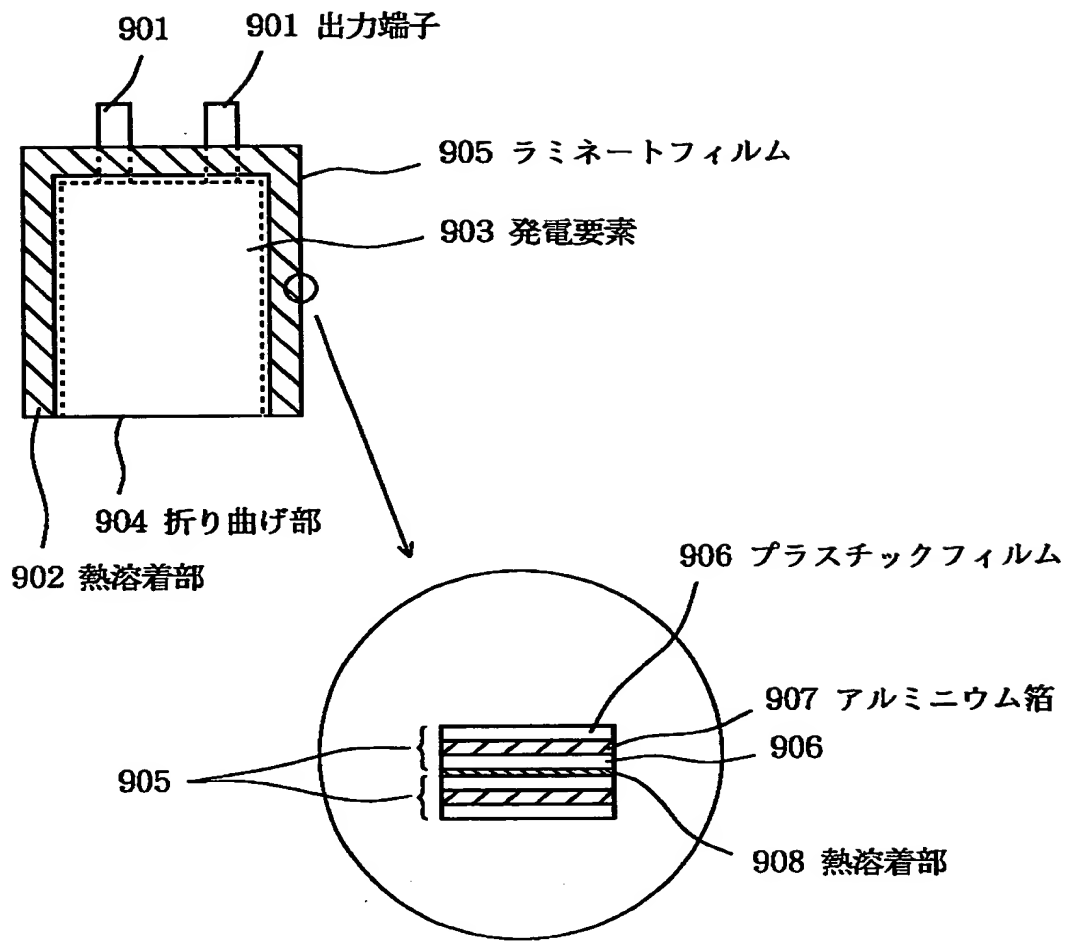
【図 7】



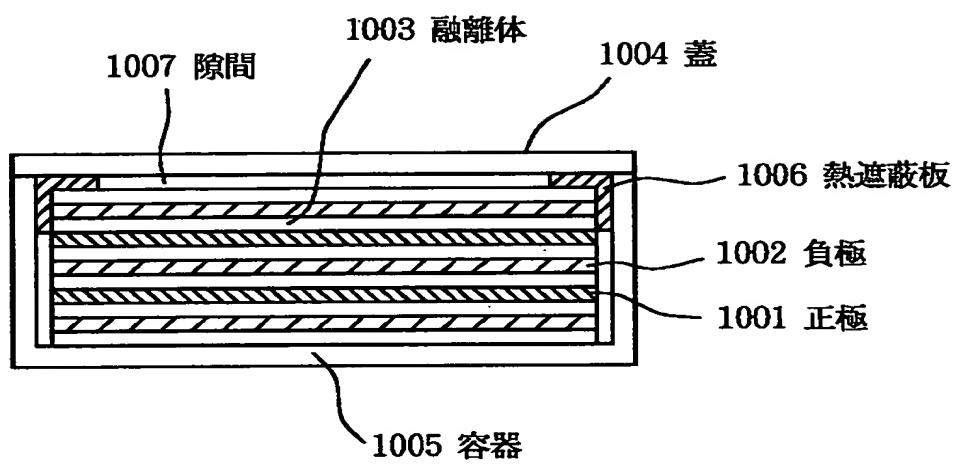
【図 8】



【図 9】



【図 1 0】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 薄形リチウム二次電池の電池容器の強度向上と電池容器の溶接時に熱遮蔽板を用いずとも熱影響を最小限に抑える事により、外圧がかかった時や、充放電サイクル時のショート防止を目的する。

【解決手段】 凹部 1 0 2 a の周囲に鋳部 1 0 3 a を有する第一の容器 1 0 1 a と、凹部 1 0 2 b の周囲に鋳部 1 0 3 b を有する第二の容器 1 0 1 b を、互いに凹部 1 0 2 a, 1 0 2 b を外側に向け、その容器 1 0 1 a, 1 0 1 b の鋳部 1 0 3 a と 1 0 3 b を溶着して合わせてなり、溶着された 2 個の容器の凹部 1 0 2 の内部に少なくとも正極、負極、イオン導電体を有する発電要素が収容され、また、一方の容器 1 0 1 a には発電要素と導通している外部への出力端子 1 0 4 と該出力端子 1 0 4 を絶縁する絶縁部 1 0 5 を備えているリチウム二次電池。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名	キヤノン株式会社